

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80473

(P2000-80473A)

(43)公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51)Int.Cl.
C 23 C 16/26
C 01 B 31/02
// C 23 C 14/06

識別記号
101

F I
C 23 C 16/26
C 01 B 31/02
C 23 C 14/06

マーク (参考)
Z
101Z
B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平11-128901
(22)出願日 平成11年5月10日 (1999.5.10)
(31)優先権主張番号 特願平10-180809
(32)優先日 平成10年6月26日 (1998.6.26)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(72)発明者 藤本 廉一
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 平野 均
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(74)代理人 100076794
弁理士 安富 耕二 (外1名)

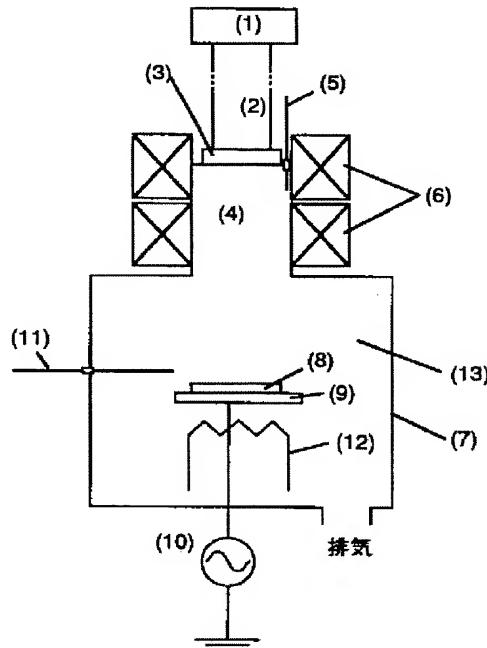
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 炭素系被膜及びその形成方法

(57)【要約】

【課題】 膜中の水素原子が炭素原子と結合することで、膜中における炭素原子間の結合の形成を阻害し、膜硬度、耐摩耗性は大幅に低下するという問題があった。

【解決手段】 本発明の炭素系被膜は、基体上に形成された被膜中に、He, Ne, Ar, Kr, Xeの希ガス元素のうち、少なくとも一種の元素を含有させたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の原子を被膜中に含有させたことを特徴とする炭素系被膜。

【請求項2】 前記炭素系被膜中の前記少なくとも一種の原子含有濃度が5~300ppmであることを特徴とする請求項1記載の炭素系被膜。

【請求項3】 前記炭素系被膜が非晶質炭素系被膜であることを特徴とする請求項2記載の炭素系被膜。

【請求項4】 前記炭素系被膜の少なくとも一部に結晶領域を含むことを特徴とする請求項3記載の炭素系被膜。

【請求項5】 前記炭素系被膜にSi, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び○から選ばれる少なくとも一種の原子が含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4記載の炭素系被膜。

【請求項6】 前記炭素系被膜と基体との間に、中間層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項5記載の炭素系被膜。

【請求項7】 前記中間層がSi, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, Wの少なくとも1つあるいはこれらの混合物、または、これらの単体あるいは混合物の酸化物、窒化物、もしくは炭化物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6記載の炭素系被膜。

【請求項8】 中間層上に形成される炭素系被膜原子のうち少なくとも一種類の原子を前記中間層に混入しており、その原子が前記基体側から前記被膜側に向かって多くなっていることを特徴とする請求項1乃至請求項7記載の炭素系被膜。

【請求項9】 中間層膜が非晶質であることを特徴とする請求項1乃至請求項9記載の炭素系被膜。

【請求項10】 中間層膜中に含まれる水素濃度が30%以下であることを特徴とする請求項1乃至請求項9記載の炭素系被膜。

【請求項11】 He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の希ガスと炭化水素ガスとを用いてプラズマCVD法により炭素系被膜を基体上に形成する炭素系被膜の形成方法において、前記被膜成膜時の基体の温度を100℃以下に維持することを特徴とする炭素系被膜の形成方法。

【請求項12】 前記基体に負の電圧を印加することを特徴とする請求項11記載の炭素系被膜の形成方法。

【請求項13】 前記炭素系被膜と前記基体の間に中間層を形成する際に、前記中間層の形成時に基体に負の電圧を基体に印加することを特徴とする請求項11あるいは請求項12記載の炭素系被膜の形成方法。

【請求項14】 前記中間層がスパッタ法により形成されていることを特徴とする請求項11乃至請求項13記載の炭素系被膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば基体上に形成される炭素系被膜及びその形成方法に関し、特に電気シェーバー刃、コンプレッサ用部品、印刷用マスク（スクリーン）、印刷用スキーの表面改質、薄膜ヘッド、弾性表面波素子の保護膜、絶縁膜をはじめ、耐摩耗性、耐食性を必要とする機械、化学、電子部材へ幅広く応用が可能な炭素系被膜びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素系被膜は、機械的特性及び化学的安定性等に優れているため、コーティング材料等として大きな期待を集めている。その被膜中に水素を取り込むことによって、炭素系被膜の機械的特性、化学的安定性等を向上させている場合がある。

【0003】 一般的に、炭素系被膜においては膜中の水素濃度を変化させることで膜特性の制御は可能であるが、膜中の水素濃度が高くなると炭素系被膜の内部応力は低減され、基体と炭素系被膜との密着性の点では優れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 然し乍ら、膜中の水素原子は、炭素原子と結合することで炭素原子の結合手を終端するため、膜中の炭素原子間における結合の形成を阻害し、膜硬度、耐摩耗性等の機械的特性が低下するという問題があった。

【0005】 これに対して本発明者らは、炭素系被膜に希ガス原子（He, Ne, Ar, Kr, Xe等）を含有させることにより、膜特性（内部応力、硬度、耐摩耗性等）が向上することを見出した。

【0006】 また、炭素系被膜の形成に際し、基体と炭素系被膜との間に中間層を形成することで密着性が向上することが知られているが、さらに中間層の材料や形成方法等を特定することでよりいっそう密着性が向上することを見出した。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の炭素系被膜は、He, Ne, Ar, Kr, Xeから選ばれる少なくとも一種の原子を被膜中に含有させたことを特徴とする。

【0008】 前記炭素系被膜中の前記少なくとも一種の原子含有濃度が5~300ppmであることを特徴とする。

【0009】 前記炭素系被膜が非晶質炭素系被膜であることを特徴とする。

【0010】 前記炭素系被膜の少なくとも一部に結晶領域を含むことを特徴とする。

【0011】 前記炭素系被膜にSi, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び○から選ばれる少なくとも一種の原子が含有されていることを特徴とする。

【0012】 前記炭素系被膜と基体との間に、中間層が形成されていることを特徴とする。

【0013】 前記中間層がSi, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, W

の少なくとも1つあるいはこれらの混合物、または、これらの単体あるいは混合物の酸化物、塗化物、もしくは炭化物であることを特徴とする。

【0014】中間層上に形成される炭素系被膜原子のうち少なくとも一種類の原子を前記中間層に混入しており、その原子が前記基体側から前記被膜側に向かって多くなっていることを特徴とする。

【0015】中間層膜が非晶質であることを特徴とする。

【0016】中間層膜中に含まれる水素濃度が30%以下であることを特徴とする。

【0017】また、He、Ne、Ar、Kr、Xeから選ばれる少なくとも一種の希ガスと炭化水素ガスとを用いてプラズマCVD法により炭素系被膜を基体上に形成する炭素系被膜の形成方法において、前記被膜成膜時の基体の温度を100°C以下に維持することを特徴とする。

【0018】前記基体に負の電圧を印加することを特徴とする。

【0019】前記炭素系被膜と前記基体の間に中間層を形成する際に、前記中間層の形成時に基体に負の電圧を基体に印加することを特徴とする。

【0020】前記中間層がスパッタ法により形成されていることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図1乃至図5に従って本発明の実施の形態を説明する。

【0022】図1は、本発明の炭素系被膜を形成する製造装置の概略構成図である。同図に示すように、真空チャンバー(7)の内部に、プラズマ発生室(4)と、基体(8)が設置されるべき反応室(13)とが形成され、プラズマ発生室(4)には、導波管(2)を介してマイクロ波発生装置(1)が接続されている。

【0023】前記導波管(2)とプラズマ発生室(4)の接続部にはマイクロ波導入窓(3)が設けられ、プラズマ発生室(4)にはプラズマ発生室(4)にArガス等の希ガスを導入するためのガス導入管(5)が接続されている。

【0024】また、プラズマ発生室(4)を包囲してプラズマ界壁発生装置(6)が設けられ、真空チャンバー(7)内の反応室(13)には、基体ホルダ(9)が設置されると共に、CH₄ガス等の炭化水素系ガスからなる材料ガス(反応ガス)を導入するためのガス導入管(11)が接続されている。また、基体ホルダ(9)には高周波電源(10)が接続され、さらに基体温度制御手段(12)が設けられている。

【0025】炭素系被膜中への希ガス原子の混入は、例えば炭化水素系ガスを材料に用いたプラズマCVD法における膜形成プロセスにおいて、材料ガスに希ガスを混合してガス導入管(11)から反応室(13)へ供給することにより行われる。このとき、後で詳述するように、材料ガスへ混合する希ガスの混合量を大きくすることによって、膜中における希ガス原子の含有濃度は大きくすること

ができる、炭素系被膜の形成時の基体温度を制御することにより、その希ガス原子の膜中濃度をより良く制御することができる。

【0026】即ち、基体温度を低く維持することによって、希ガス原子の膜中濃度を大きくすることができ、一方基体温度を高く維持することによって、希ガス原子の膜中濃度を小さくすることができる。

【0027】以下、前述の装置を用いて、実施例1乃至実施例5について説明する。

10 <実施例1>

【希ガス原子を含有した水素化非晶質炭素系被膜の形成】先ず、基体ホルダ(9)上に基体(8)を取り付け、真空チャンバー(7)の内部を10⁻⁵~10⁻⁷Torrに排気する。次に、ガス導入管(5)からArガスを供給すると共に、マイクロ波発生装置(1)から2.45GHz、100Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室(4)内に形成されたプラズマを基体(8)表面に放射する。

【0028】ガス導入管(11)からはCH₄ガスを100sccmの一定量で供給し、そのガス導入管(11)から供給されたArガスは、プラズマの作用により活性化され、反応性の高いイオン、又は中性の活性状態となって、基体(8)の表面へ放射される。

【0029】また、これと同時に基体に発生する自己バイアス電圧が-50Vになるように高周波電源(10)から周波数が13.56MHzの高周波電力を投入する。

【0030】さらに、基体温度制御手段(12)により、基体の温度を100°C以下に保つように制御する。基体温度を100°C以下に保つように制御するのは、基体温度が100°C以上では膜中への十分なAr原子の混入量が得られないからである。

【0031】以上の工程により、Si基体上に膜厚約4000Åの水素化非晶質炭素系被膜が得られた。

【0032】次に、図2は前記の工程によって炭素系被膜を形成する場合におけるArガス流量と膜中Ar原子濃度との関係を示す図である。

【0033】尚、膜中のAr原子濃度は、炭素系被膜中の希ガス原子イオンのイオン注入等で作製された既知の希ガス原子濃度を有する標準サンプルにより校正された二次イオン質量分析法質量分析法(SIMS:一次イオンをサンプルに照射、エッティングを行いながら、表面からスパッタされる二次イオンの質量分析を行うことで、濃度分布の測定を行う方法)等により測定が可能である。

【0034】図2から、ガス導入管(11)からArガスを導入する際に、そのArガスの流量によって炭素系被膜中のAr原子濃度の制御が可能であることが分かる。

【0035】尚、この例においては、添加原子として、H(水素)がCH₄ガスの分解物として含まれている。

【0036】一方、図3は前記に示す工程によって炭素系被膜を形成する場合における炭素系被膜中のAr原子濃度と炭素系被膜の硬度、応力の関係を示す図である。図

5

3においては、添加原子として、20重量%のHがCH₄ガスの分解物として含まれているが、10～30重量%のHがCH₄ガスの分解物として含まれている場合においても図3と同様な傾向が確認できた。

【0037】また、添加原子として、H以外にも【Si, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び。】の内のいずれかを採用することにより、Hと同様な効果を得ることが実験により確認できた。

【0038】前記図3から、炭素系被膜中のAr原子濃度の増加に伴って、炭素系被膜の硬度が約18%増加させることができ、しかもその炭素系被膜の内部応力の増加は8%以下に抑制できることが分かる。

【0039】さらに、図4は本実施例の炭素系被膜中のAr原子濃度と摺動試験(500gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動)による摩耗深さとの関係を示す図である。同図では、炭素系被膜中のAr原子濃度が0ppmの時の摩耗深さを1.0として正規化した結果を表わしている。

【0040】この図から、炭素系被膜中のAr原子濃度が5～300ppmで摩耗深さが小さく、即ち耐摩耗性が良好になることが分かる。但し、Ar原子濃度が300ppm以上で摺動により基体から炭素系被膜が剥離することが分かつた。従って、炭素系被膜中のAr原子含有濃度は5～300ppmであることが好ましく、更に好ましいのは10～100ppmと判断した。

＜実施例2＞

【結晶性を有する炭素系被膜被膜の形成後におけるイオン注入による希ガス元素の混入】前記図1の装置を用いて、反応ガスとしてCH₄を1sccm、また、希ガスとしてArガスの代わりにH₂ガスを100sccmとし、被膜形成時の基体温度を500°Cとすることで膜厚約2000Åの結晶性を有する炭素系被膜をまず基体(8)上に形成する。

【0041】尚、この実施の形態では前記したような「Si, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru及び。」から選ばれる少なくとも一種の添加原子」は含有させていない。

【0042】次にイオン注入装置により加速電圧200KVでKrイオンを被膜に注入するべく、真空装置内の基体ホルダに炭素系被膜を設置する。

【0043】尚、基体ホルダは100°C以下を保つように水冷されており、イオン源にKrガスを導入することでKrイオンを生成し、加速電圧200KVにて炭素系被膜表面よりKrイオンを注入することでKr原子を膜中に混入させる。またイオン注入量は1×10¹¹atoms/cm²・sに固定し、イオン注入時間を変化させて、炭素被膜表面近傍(表面から深さ1μm以内)に混入するKr原子濃度を制御した。

【0044】図5は、本実施例に係る炭素系被膜の表面近傍のKr原子濃度と摺動試験(1000gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動)による摩耗深さとの関係

6

を示す図である。同図は、炭素系被膜の表面近傍のKr原子濃度が0ppmの時の摩耗深さを1.0として正規化した結果を表わしている。

【0045】この図から、炭素系被膜中のKr原子濃度が4～500ppmで摩耗深さが小さく、即ち耐摩耗性が良好になることが分かる。従って、炭素系被膜中のKrガス含有濃度は4～500ppmであることが好ましく、更に好ましいのは10～300ppmと判断した。

【0046】前述の如く、前記図5では膜中のKr濃度の実用的な下限値は4ppmであるが、図4において膜中のAr濃度が4ppmだと摩耗深さが大きい(前述の如く膜中のAr濃度が5ppmが下限である)。このため、膜中の希ガス原子濃度の下限は5ppmと判断した。

【0047】また、前述の如く、前記図5では膜中のKr濃度の実用的な上限値は500ppmであるが、図4において膜中のAr濃度が4ppmだと剥離が発生する(前述の如く膜中のAr濃度が300ppmが上限である)。このため、膜中の希ガス原子濃度の上限は300ppmと判断した。

【0048】以上より、膜中の希ガス原子濃度は5ppm～300ppmが良好であると結論付けた。

【0049】尚、炭素系被膜中に含有する希ガス原子の種類としてはHe, Ne, Ar, Kr, Xeの何れでも同様の効果が得られることを実験により確認している。

【0050】本発明の炭素系被膜は、Ar等の希ガス原子を炭素被膜中に含有させることで硬度、耐摩耗性の向上を実現しているが、それに伴って被膜の内部応力が増加し、密着性の低下を引き起こすことがある。そこで、さらに接着層として基体と炭素系被膜の間に中間層を形成することが密着性の向上に有効であることがわかった。

【0051】以下、この中間層を形成した例について詳述する。

＜実施例3＞

【SUS基体上にスパッタで形成したSi薄膜の中間層上に炭素系被膜を形成】先ず、チャンバー内にArガスを約1×10⁻³Torr導入し、SUS基体(8)と対向させて設置されている図示しないSiターゲットに、高周波電源を接続し、高周波電力を印加することで、Siターゲットをスパッタし、SUS基体(8)上に膜厚約300ÅのSi中間層を形成した。このとき、基体(8)に高周波電源10より高周波電力を印加してバイアス電圧を印加するが、印可するバイアス電圧を-20V, -50V, -100Vに変えて計4種類のサンプルを作成した。

【0052】その後、各サンプルに対して、ガス導入管(5)からArガスを200sccmの一定量で供給し、且つガス導入管(11)からCH₄ガスを100sccmの一定量で供給すると共に、マイクロ波発生装置(1)から2.45GHz、100Wのマイクロ波を供給して、プラズマ発生室(4)内に形成されたプラズマを基体(8)表面に放射する。

【0053】そして、これと同時に基体(8)に発生する自己バイアス電圧が-50Vになるように、高周波電源(10)

から周波数が13.56MHzの高周波電力を投入する。さらに、基体温度制御手段(12)により、基体温度を100°C以下に保つように制御する。

【0054】以上の工程により、膜厚約4000Åの炭素系被膜を形成した。このとき、膜硬度約3500HVの炭素系被膜が得られた。このときの被膜の内部応力は約76Paであった。

* 【0055】これらのサンプルに対して、ピッカース圧子を荷重2Kgで押し込み、膜の剥離数より密着性を評価した(評価数: 50、比較例として中間層なしのものも評価した)。

【0056】

【表1】

基板バイアス	中間層無し	0V	-20V	-50V	-100V
剥離率(数)	50/50	20/50	10/50	3/50	0/50

【0057】表において、中間層を設けなかったものは全て剥離してしまったが、バイアス電圧を-20Vとしたものは剥離数が10個程度であり、十分実用的なレベルであった。この結果から、-20Vのように0Vを下回るバイアス電圧、即ち、負のバイアス電圧が有効であると判断した。

【0058】この表より、中間層形成によって、内部応力が高い本炭素系被膜であっても、SUS基体の上に形成可能であると同時に、負のバイアス電圧を印加することで、密着性がより向上することがわかる。

【0059】さらに、これらのSi中間層をSIMS分析により膜中水素濃度を測定したところ、1%以下であることを確認した。また、X線回折分析により、その結晶性について評価したところ、非晶質であることも確認できた。

<実施例4>

【プラズマCVD法で形成したガラス基体上のSi薄膜の中間層上に炭素系被膜を形成】先ず、ガラス基体(8)上にプラズマCVD法(SiH4ガスを高周波グローブラズマで分解・堆積)により非晶質のSi薄膜の中間層を形成した。このとき、基体ホルダには-50Vの電圧を印加すると同時に、高周波電力あるいは基体温度を制御することで、Si薄膜中の水素濃度が夫々約25%、約30%、約35%となるようなサンプルを計3種類作成した。

【0060】さらに、この各サンプルに対して、上記と同様に中間層のSi薄膜上に膜厚約4000Åの炭素系被膜を形成した。そして、これらのサンプルについて、ピッカース圧子を荷重1Kgで押し込み、膜の剥離数より密着性を評価した(評価数: 50)。

【0061】

【表2】

水素濃度	約25%	約30%	約35%
剥離率(数)	5/50	10/50	25/50

【0062】表において、中間層中の水素濃度が約30%のものは剥離数が10個程度であり、十分実用的なレベルであった。この表から、膜中の水素濃度が高くなるほど、密着性が低下することがわかり、有益な中間層中の水素濃度としては、30%以下、好ましくは25%以下であると判断した。

<実施例5>

【Fe系合金基体上に形成したTi薄膜の中間層上に炭素系

被膜を形成】先ず、チャンバー内にArガスを約 1×10^{-3} Torr導入し、Fe合金基体(8)と対向させて設置されている図示しないTiターゲットに、高周波電源を接続し、高周波電力400Wを印加する。

【0063】そして、Arガスの流量を一定に保持した状態で、CH4ガスを流量0の状態から漸次増加するよう導入する(ガス分圧で0~約 1×10^{-3} Torr(分圧)まで増加: 5分間)。また、基板には高周波電源より高周波電力を印加し、成膜開始時から成膜終了時まで-50Vのバイアス電圧を印加する。尚、成膜時間は約5分間である。こうしてFe合金基体上に膜厚約500ÅのTi被膜の中間層が形成された。

【0064】こうして形成された中間層をSIMS分析を用いて中間層中の炭素濃度分布を測定した結果、表面から基体側に向かって膜厚方向に炭素濃度が約15%から約0%に変化していることを確認した。

【0065】その後、中間層上に膜厚約4000Åの炭素系被膜を形成し、ピッカース圧子の荷重を200g~2Kgと変化させて、膜の剥離の有無について評価した(比較サンプル: 中間層無しのものと、中間層中に炭素濃度が傾斜していないもの、○は剥離なし、×は剥離を示す)。

【0066】

【表3】

荷重	200g	500g	1Kg	2Kg
傾斜有り	○	○	○	○
傾斜無し	○	○	○	×
中間層無し	×	×	×	×

【0067】この表より、Ti薄膜の中間層を有するものは十分な密着性を有していることがわかるが、特に炭素濃度が傾斜しているものはより密着性が高いことが確認できた。

【0068】尚、上記の各実施例において、成膜時において基体に対して印加する負のバイアス電圧は、直流電圧でも同様の効果を得ることができる。

【0069】

【発明の効果】以上の説明から明らかのように、本発明に依れば、炭素系被膜中に希ガス原子を混入させることによって、希ガス原子は膜中の炭素原子と結合しないため、硬度、耐摩耗性において重要な膜中の炭素原子間の結合の形成を阻害することはなく、また膜中の希ガス原

子は膜中の炭素原子の移動を阻害するため、硬度、耐摩耗性が上昇する効果を奏する。

【0070】そして、希ガス原子は反応性が低いため、炭素系薄膜の機械的、電気的、化学的、光学的特性を制御するために膜中に添加されるSi, N, Ta, Ge, Cr, F, B, O, Ti, W, Mo, Ru等の原子とは化合しないため、斯かる原子を添加した炭素系被膜に対しても、該原子の添加により招来される効果（硬度、耐摩耗性の向上）を阻害することなく、本発明における希ガス原子含有の効果が同様に得られる。

【0071】また、基体と炭素系被膜の間に中間層を形成することで、炭素系被膜の基体に対する十分な密着性が得られる。

【0072】さらに、成膜時の基体の温度を100°C以下に維持することで、炭素系被膜中に含まれる希ガス原子濃度が増加し、炭素系被膜の硬度を向上させつつ、しかもその炭素系被膜の内部応力の増加を低く抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る炭素系被膜を形成するための装置の概略構成図である。

【図2】本発明に係る炭素系被膜を形成する場合のAr流量と炭素系被膜中のAr濃度との関係を示す図である。

【図3】本発明に係る炭素系被膜を形成する場合のその被膜中Ar濃度と硬度、応力の関係を示す図である。

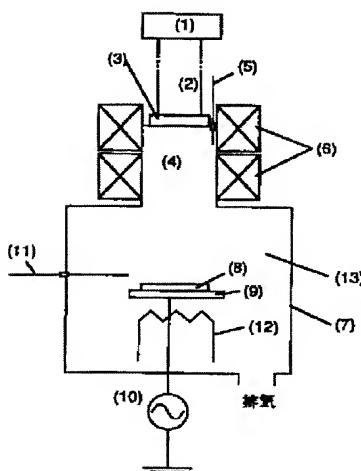
【図4】本発明に係る炭素系被膜中のAr濃度と摺動試験（500gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動）による摩耗深さとの関係を示す図である。

【図5】本発明に係る炭素系被膜中のKr濃度と摺動試験（1000gの荷重をかけたアルミナボールで膜表面を摺動）による摩耗深さとの関係を示す図である。

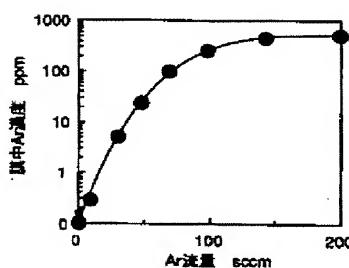
【符号の説明】

10	マイクロ波発生装置
1	導波管
2	マイクロ波導入窓
3	プラズマ発生室
4	ガス導入管
5	プラズマ磁界発生装置
6	真空チャンバー
7	基体
8	基体ホルダ
9	高周波電源
20	ガス導入管
11	基体温度制御手段
12	反応室

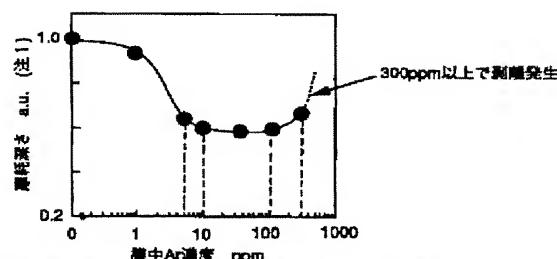
【図1】



【図2】

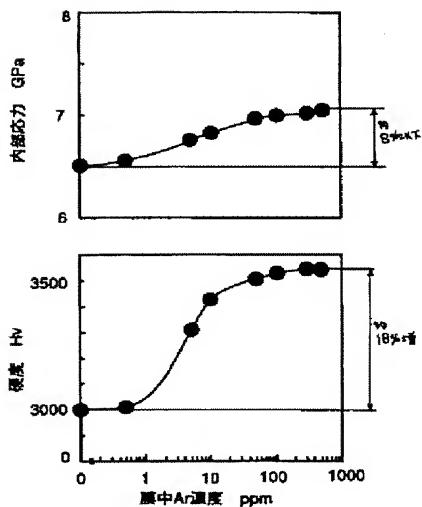


【図3】

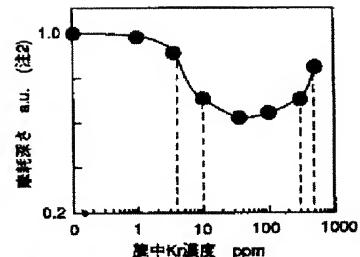


(注1) 膜中Ar濃度が0ppm時の摩耗深さを1.0として正規化

【図3】



【図5】



(注2) 膜中K濃度が0ppmの時の摩耗深さを1.0として正規化

フロントページの続き

(72) 発明者 堂本 洋一
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 植井 久樹
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-080473
(43)Date of publication of application : 21.03.2000

(51)Int.Cl. C23C 16/26
C01B 31/02
// C23C 14/06

(21)Application number : 11-128901 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 10.05.1999 (72)Inventor : KURAMOTO KEIICHI
HIRANO HITOSHI
DOMOTO YOICHI
TARUI HISAKI

(30)Priority
Priority number : 10180809 Priority date : 26.06.1998 Priority country : JP

(54) CARBON FILM AND ITS FORMATION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve film characteristics such as internal stress, hardness, wear resistance by executing plasma CVD by using gaseous hydrocarbon and rare gas of He, Ne, Zr, Kr, Xe or the like and, into the carbon film formed on a substrate, by incorporating rare gas atoms at a specified concn.

SOLUTION: Into an amorphous carbon film partially contg. a crystal region according to need, at least one kind of atoms of He, Ne, Zr, Kr and Xe are incorporated at a concn. of 5 to 300 ppm. This film contains \leq 30% H, and, if required, Si, N, Ta, Ge, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, O or the like is contained as well. This carbon film can be formed on a substrate applied with negative voltage of \leq 100° C by a plasma CVD method using rare gas and gaseous hydrocarbon. Moreover, on the part between the substrate and the carbon film, an intermediate layer composed of Si, Ti, Zr, Ge, Ru, Mo, W the mixture, oxide, nitride and carbide thereof or the like is formed by a sputtering method to enable the improvement of the adhesion of the carbon film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 03.10.2006
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The carbon system coat characterized by making a kind of atom chosen from helium, Ne, Ar, Kr, and Xe contain in a coat at least.

[Claim 2] The carbon system coat according to claim 1 characterized by at least said a kind of atomic content concentration in said carbon system coat being 5-300 ppm.

[Claim 3] The carbon system coat according to claim 2 characterized by said carbon system coat being an amorphous carbon system coat.

[Claim 4] The carbon system coat according to claim 3 characterized by including a crystalline region in said some of carbon system coats [at least].

[Claim 5] The carbon system coat according to claim 1 to 4 characterized by a kind of atom chosen as said carbon system coat from Si, N, Ta, germanium, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, and o containing at least.

[Claim 6] The carbon system coat according to claim 1 to 5 characterized by forming the interlayer between said carbon system coats and bases.

[Claim 7] The carbon system coat according to claim 1 to 6 characterized by said interlayer being at least one or such mixture of Si, Ti, Zr, germanium, Ru, Mo, and W, these simple substances or the oxide of mixture, a nitride, or carbide.

[Claim 8] The carbon system coat according to claim 1 to 7 characterized by mixing at least one kind of atom in said interlayer among the carbon system coat atoms formed on an interlayer, and the atom having increased in number toward said coat side from said base side.

[Claim 9] The carbon system coat according to claim 1 to 9 characterized by the interlayer film being amorphous.

[Claim 10] The carbon system coat according to claim 1 to 9 characterized by the hydrogen concentration contained in the interlayer film being 30% or less.

[Claim 11] The formation approach of the carbon system coat characterized by maintaining the temperature of the base at the time of said coat membrane formation at 100 degrees C or less in the formation approach of the carbon system coat which forms a carbon system coat on a base by the plasma-CVD method using at least a kind of rare gas chosen from helium, Ne, Ar, Kr, and Xe, and hydrocarbon gas.

[Claim 12] The formation approach of the carbon system coat according to claim 11 characterized by impressing a negative electrical potential difference to said base.

[Claim 13] The formation approach of claim 11 characterized by impressing a negative electrical potential difference to a base at a base at the time of said interlayer's formation in case an interlayer is formed between said carbon system coats and said bases, or a carbon system coat according to claim 12.

[Claim 14] The formation approach of the carbon system coat according to claim 11 to 13 characterized by forming said interlayer of the spatter.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About the carbon system coat formed for example, on a base, and its formation approach, especially, this invention begin the surface treatment of an electric shaver cutting edge, the components for compressors, the mask for printing (screen), and the squeegee for printing, a thin film head, the protective coat of a surface acoustic element, and an insulator layer, and relate to the formation approach of carbon system coat **** which it can be broad and can be applied to the machine which need abrasion resistance and corrosion resistance, chemistry, and an electronic member.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the carbon system coat is excellent in a mechanical property, chemical stability, etc., it attracts the great expectation as a coating ingredient etc. By incorporating hydrogen in the coat, the mechanical property of a carbon system coat, chemical stability, etc. may be raised.

[0003] Generally, although control of a film property is possible, if the hydrogen concentration in the film becomes high, the internal stress of a carbon system coat is reduced and is excellent in changing the hydrogen concentration in the film in a carbon system coat in respect of the adhesion of a base and a carbon system coat.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order that the hydrogen atom in ** et al. and the film might carry out termination of the joint hand of a carbon atom by combining with a carbon atom, it checked formation of association between the carbon atoms in the film, and had the problem that mechanical properties, such as a film degree of hardness and abrasion resistance, fell.

[0005] On the other hand, this invention persons found out that film properties (internal stress, a degree of hardness, abrasion resistance, etc.) improved by making a carbon system coat contain rare-gas atoms (helium, Ne, Ar, Kr, Xe, etc.).

[0006] Moreover, although it was known that adhesion will improve by forming an interlayer between a base and a carbon system coat on the occasion of formation of a carbon system coat, it found out that adhesion improved further by specifying an interlayer's ingredient, formation approach, etc. further.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The carbon system coat of this invention is characterized by making a kind of atom chosen from helium, Ne, Ar, Kr, and Xe contain in a coat at least.

[0008] It is characterized by at least said a kind of atomic content concentration in said carbon system coat being 5-300 ppm.

[0009] It is characterized by said carbon system coat being an amorphous carbon system coat.

[0010] It is characterized by including a crystalline region in said some of carbon system coats [at least].

[0011] It is characterized by a kind of atom chosen as said carbon system coat from Si, N, Ta, germanium, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, and o containing at least.

[0012] It is characterized by forming the interlayer between said carbon system coats and bases.

[0013] It is characterized by said interlayer being at least one or such mixture of Si, Ti, Zr, germanium, Ru, Mo, and W, these simple substances or the oxide of mixture, a nitride, or carbide.

[0014] At least one kind of atom is mixed in said interlayer among the carbon system coat atoms formed on an interlayer, and it is characterized by the atom having increased in number toward said coat side from said base side.

[0015] It is characterized by the interlayer film being amorphous.

[0016] It is characterized by the hydrogen concentration contained in the interlayer film being 30% or less.

[0017] Moreover, in the formation approach of the carbon system coat which forms a carbon system coat on a base by the plasma-CVD method using at least one kind of rare gas chosen from helium, Ne, Ar, Kr, and Xe, and hydrocarbon gas, it is characterized by maintaining the temperature of the base at the time of said coat membrane formation at 100 degrees C or less.

[0018] It is characterized by impressing a negative electrical potential difference to said base.

[0019] In case an interlayer is formed between said carbon system coats and said bases, it is characterized by impressing a negative electrical potential difference to a base at a base at the time of said interlayer's formation.

[0020] It is characterized by forming said interlayer of the spatter.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained according to drawing 1 thru/or drawing 5.

[0022] Drawing 1 is the outline block diagram of the manufacturing installation which forms the carbon system coat of this invention. As shown in this drawing, a plasma generating room (4) and the reaction chamber (13) in which a base (8) should be installed are formed in the interior of a vacuum chamber (7), and the microwave generator (1) is connected to the plasma generating room (4) through the waveguide (2).

[0023] A microwave installation aperture (3) is prepared in the connection of said waveguide (2) and a plasma generating room (4), and gas installation tubing (5) for introducing rare gas, such as Ar gas, into a plasma generating room (4) is connected to the plasma generating room (4).

[0024] Moreover, while surrounding a plasma generating room (4), forming a plasma field generator (6) and installing a base holder (9) in the reaction chamber (13) in a vacuum chamber (7), gas installation tubing (11) for introducing the ingredient gas (reactant gas) which consists of hydrocarbon system gas, such as CH4 gas, is connected. Moreover, an RF generator (10) is connected to a base holder (9), and the base temperature control means (12) is established further.

[0025] Mixing of the rare-gas atom to the inside of a carbon system coat is performed in the film formation process in the plasma-CVD method which used for example, hydrocarbon system gas for the ingredient by mixing rare gas in ingredient gas and supplying a reaction chamber (13) from gas installation tubing (11). At this time, it is possible by being able to enlarge content concentration of the rare-gas atom in the film, and controlling the base temperature at the time of formation of a carbon system coat to control better the concentration in the film of that rare-gas atom by enlarging the amount of mixing of the rare gas mix to ingredient gas so that it may explain in full detail later.

[0026] That is, by maintaining base temperature low, concentration in the film of a rare-gas atom can be enlarged, and concentration in the film of a rare-gas atom can be made small by on the other hand maintaining base temperature highly.

[0027] Hereafter, an example 1 thru/or an example 5 are explained using the above-mentioned equipment.

<An example 1 [formation of the hydrogenation amorphous carbon system coat containing a rare-gas atom]> — first, a base (8) is attached on a base holder (9), and the interior of a vacuum chamber (7) is exhausted to 10⁻⁵ — 10⁻⁷Torr. Next, while supplying Ar gas from gas installation tubing (5), the microwave of 2.45GHz and 100W is supplied from a microwave generator (1), and the plasma formed in the plasma generating room (4) is emitted to a base (8) front face.

[0028] An operation of the plasma will be activated, and Ar gas which supplied CH4 gas by the constant rate of 100sccm(s) from gas installation tubing (11), and was supplied from the gas installation tubing (11) will be in reactant high ion or a neutral active state, and is emitted to the front face of a base (8).

[0029] Moreover, a frequency switches on the high-frequency power which is 13.56MHz from an RF generator (10) so that the auto-bias electrical potential difference generated in a base at this and coincidence may be set to -50V.

[0030] Furthermore, it controls by the base temperature control means (12) to keep the temperature of a base at 100 degrees C or less. The base temperature of controlling to keep base temperature at 100 degrees C or less is because the amount of mixing of enough Ar atoms to the inside of the film is not obtained above 100 degrees C.

[0031] According to the above process, the hydrogenation amorphous carbon system coat of about 4000A of thickness was obtained on Si base.

[0032] Next, drawing 2 is drawing showing the relation between Ar quantity of gas flow in the case of forming a carbon system coat according to the aforementioned process, and Ar atom concentration in the film.

[0033] In addition, Ar atom concentration in the film can be measured according to the secondary-ion-mass-spectrometry mass spectrometry (SIMS: how to be performing mass analysis of secondary ion by which a spatter be carried out from a front face in a primary ion while performing exposure and etching to a sample, and measure concentration distribution) proofread by the correlation sample which have the known rare-gas atom concentration produced by the ion implantation of the rare-gas atom ion to the inside of a carbon system coat etc.

[0034] From drawing 2 , in case Ar gas is introduced from gas installation tubing (11), the flow rate of the Ar gas shows that control of Ar atom concentration in a carbon system coat is possible.

[0035] In addition, in this example, H (hydrogen) is contained as a decomposition product of CH4 gas as an addition atom.

[0036] On the other hand, drawing 3 is drawing showing Ar atom concentration in the carbon system coat in the case of forming a carbon system coat according to the process shown above, the degree of hardness of a carbon system coat, and the relation of stress. In drawing 3 , as an addition atom, although 20% of the weight of H was contained as a decomposition product of CH4 gas, when 10 — 30% of the weight of H was contained as a decomposition product of CH4 gas, the same inclination as drawing 3 has been checked.

[0037] Moreover, acquiring the same effectiveness as H has checked by experiment as an addition atom by adopting [Si, N, Ta, germanium, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, or the o] besides H.

[0038] With the increment in Ar atom concentration in a carbon system coat, the degree of hardness of a carbon system coat can make it increase about 18%, and, moreover, said drawing 3 shows that the increment in the internal stress of the carbon system coat can be controlled to 8% or less.

[0039] Furthermore, drawing 4 is drawing showing the relation between Ar atom concentration in the carbon system coat of this example, and the wear depth by sliding trial (it slides on a film front face with the alumina balls to which

the 500g load was applied). In this drawing, the result of having normalized the wear depth in case Ar atom concentration in a carbon system coat is 0 ppm as 1.0 is expressed.

[0040] The wear depth has small Ar atom concentration in a carbon system coat at 5–300 ppm, namely, this drawing shows that abrasion resistance becomes good. However, it turned out that a carbon system coat exfoliates [Ar atom concentration] from a base by sliding in 300 ppm or more. Therefore, the thing with desirable still more desirable Ar atom content concentration in a carbon system coat being 5–300 ppm judged it as 10–100 ppm.

The equipment of <example 2> [mixing of rare-gas element by ion implantation after formation of carbon system coat which has crystallinity] aforementioned drawing 1 is used. The carbon system coat which has the crystallinity of about 2000A of thickness by setting CH₄ to 1sccm as reactant gas, setting H₂ gas to 100sccm(s) instead of Ar gas as rare gas, and making base temperature at the time of coat formation into 500 degrees C is first formed on a base (8).

[0041] In addition, "a kind of addition [at least] atom chosen from Si, N, Ta, germanium, Cr, F, B, Ti, W, Mo, Ru, and O" which was described above is not made to contain with the gestalt of this operation.

[0042] Next, a carbon system coat is installed in the base holder in vacuum devices in order to inject Kr ion into a coat with the acceleration voltage of 200kV with ion implantation equipment.

[0043] In addition, Kr atom is made to mix into the film by water cooling of the base holder being carried out so that 100 degrees C or less may be maintained, and generating Kr ion by introducing Kr gas into the ion source, and pouring in Kr ion from a carbon system coat front face with the acceleration voltage of 200kV. Moreover, it fixed to 1x10¹¹ atoms/cm² and s, and the ion injection rate changed ion-implantation time amount, and controlled Kr atom concentration mixed near the carbon coat front face (from a front face to a depth of less than 1 micrometer).

[0044] Drawing 5 is drawing showing the relation between Kr atom concentration near the front face of the carbon system coat concerning this example, and the wear depth by sliding trial (it slides on a film front face with the alumina balls to which the 1000g load was applied). This drawing expresses the result of having normalized the wear depth in case Kr atom concentration near the front face of a carbon system coat is 0 ppm as 1.0.

[0045] The wear depth has small Kr atom concentration in a carbon system coat at 4–500 ppm, namely, this drawing shows that abrasion resistance becomes good. Therefore, the thing with desirable still more desirable Kr gas content concentration in a carbon system coat being 4–500 ppm judged it as 10–300 ppm.

[0046] Although the practical lower limit of Kr concentration in the film is 4 ppm in said drawing 5 like the above-mentioned, the wear depth is large when Ar concentration in the film is 4 ppm in drawing 4 (Ar concentration in the film is [5 ppm] a minimum like the above-mentioned). For this reason, the minimum of the rare-gas atom concentration in the film judged it as 5 ppm.

[0047] Moreover, although the practical upper limit of Kr concentration in the film is 500 ppm in said drawing 5 like the above-mentioned, if Ar concentration in the film is 4 ppm in drawing 4, exfoliation will occur (Ar concentration in the film is [300 ppm] an upper limit like the above-mentioned). For this reason, the upper limit of the rare-gas atom concentration in the film was judged to be 300 ppm.

[0048] As mentioned above, the rare-gas atom concentration in the film was concluded when 5 ppm – 300 ppm were good.

[0049] In addition, it is checking by experiment that the effectiveness that helium, Ne, Ar, Kr, or Xe is the same as a class of rare-gas atom contained in a carbon system coat is acquired.

[0050] Although the carbon system coat of this invention has realized a degree of hardness and wear-resistant improvement by making rare-gas atoms, such as Ar, contain in a carbon coat, the internal stress of a coat increases in connection with it, and it may cause the fall of adhesion. Then, it turned out that it is effective in improvement in adhesion to form an interlayer between a base and a carbon system coat as a glue line further.

[0051] Hereafter, the example in which this interlayer was formed is explained in full detail.

<example 3> [— the interlayer top of Si thin film formed by the spatter on the SUS base — a carbon system coat — formation] — first By connecting an RF generator to Si target which carries out abbreviation 1x10⁻³Torr installation of the Ar gas, is made to counter with an SUS base (8), and is installed in the chamber and which is not illustrated, and impressing high-frequency power to it The spatter of the Si target was carried out and Si interlayer of about 300A of thickness was formed on the SUS base (8). Although high-frequency power was impressed and bias voltage was impressed to the base (8) from RF generator 10 at this time, the bias voltage which carries out a seal of approval was changed into -20V, -50V, and -100V, and a total of four kinds of samples were created.

[0052] Then, while supplying Ar gas by the constant rate of 200sccm(s) from gas installation tubing (5) and supplying CH₄ gas from gas installation tubing (11) by the constant rate of 100sccm(s) to each sample, the microwave of 2.45GHz and 100W is supplied from a microwave generator (1), and the plasma formed in the plasma generating room (4) is emitted to a base (8) front face.

[0053] And a frequency switches on the high-frequency power which is 13.56MHz from an RF generator (10) so that the auto-bias electrical potential difference generated in a base (8) at this and coincidence may be set to -50V. Furthermore, it controls by the base temperature control means (12) to keep base temperature at 100 degrees C or less.

[0054] According to the above process, the carbon system coat of about 4000A of thickness was formed. At this time, the carbon system coat of film degree-of-hardness abbreviation 3500Hv was obtained. The internal stress of the coat at this time was about 7 GPa(s).

[0055] To these samples, the Vickers indenter was pushed in by 2kg of loads, and adhesion was evaluated from the membranous number of exfoliations (the number of evaluations: what has an interlayer nothing as 50 and an example

of a comparison was evaluated).

[0056]

[Table 1]

基板バイアス	中間層無し	0V	-20V	-50V	-100V
剥離率(数)	50/50	20/50	10/50	3/50	0/50

[0057] In the table, although all the things that did not prepare the middle class had exfoliated, the number of exfoliations was about ten pieces, and it was the sufficiently practical level which set bias voltage to -20V. It was judged that the bias voltage which is less than 0V like -20V from this result, i.e., negative bias voltage, was effective.

[0058] This table shows that adhesion improves more by impressing negative bias voltage, while it can form on an SUS base by interlayer formation, even if it is this carbon system coat with high internal stress.

[0059] furthermore, these Si interlayers — SIMS analysis — film Nakamizu — base — when concentration was measured, it checked that it was 1% or less. Moreover, when X-ray diffraction analysis estimated the crystallinity, the amorphous thing has also been checked by it.

〈example 4〉 [— the interlayer top of Si thin film on the glass base formed by the plasma-CVD method — a carbon system coat — formation] — the interlayer of amorphous Si thin film was first formed on the glass base (8) by the plasma-CVD method (they are decomposition and deposition at the RF glow plasma about SiH₄ gas). While impressing the electrical potential difference of -50V to the base holder at this time, a total of three kinds of samples from which the hydrogen concentration in Si thin film becomes about 25%, about 30%, and about 35%, respectively was created by controlling high-frequency power or base temperature.

[0060] Furthermore, the carbon system coat of about 4000A of thickness was formed on an interlayer's Si thin film like the above to each of this sample. And about these samples, the Vickers indenter was pushed in by 1kg of loads, and adhesion was evaluated from the membranous number of exfoliations (the number of evaluations: 50).

[0061]

[Table 2]

水素濃度	約25%	約30%	約35%
剥離率(数)	5/50	10/50	25/50

[0062] In the table, the number of exfoliations was about ten pieces, and that whose hydrogen concentration in the middle class is about 30% was sufficiently practical level. From this table, it turned out that adhesion falls and it was judged as hydrogen concentration in a useful interlayer that it was 25% or less preferably 30% or less, so that the hydrogen concentration in the film became high.

〈example 5〉 [— the middle class top of Ti thin film formed on Fe system alloy base — a carbon system coat — formation] — first — the inside of a chamber — Ar gas — about — an RF generator is connected to Ti target which carries out 1x10⁻³Torr installation, is made to counter with Fe alloy base (8), and is installed and which is not illustrated, and high-frequency power 400W are impressed to it.

[0063] And where the flow rate of Ar gas is held uniformly, it introduces so that CH₄ gas may be gradually increased from the condition of a flow rate 0 (increment to [Partial pressure of gas about / 0 -] 1x10⁻³Torr (partial pressure) : for 5 minutes). Moreover, high-frequency power is impressed to a substrate from an RF generator, and the time of membrane formation initiation to the time of membrane formation termination impresses the bias voltage of -50V. In addition, membrane formation time amount is for about 5 minutes. In this way, the interlayer of Ti coat of about 500A of thickness was formed on Fe alloy base.

[0064] In this way, it checked that carbon concentration was changing the formed interlayer from the front face to about 0% from about 15% in the direction of thickness toward a base side as a result of measuring the carbon concentration distribution in an interlayer using SIMS analysis.

[0065] Then, the carbon system coat of about 4000A of thickness was formed on the middle class, and the load of the Vickers indenter was changed with 200g – 2kg, and was evaluated about the existence of exfoliation of the film (comparison sample: what has the nothing middle class, the thing toward which carbon concentration does not incline in the middle class, and O show exfoliation nothing, and x shows exfoliation).

[0066]

[Table 3]

荷重	200g	500g	1Kg	2Kg
傾斜有り	○	○	○	○
傾斜無し	○	○	○	×
中間層無し	×	×	×	×

[0067] Although it turned out that what has the interlayer of Ti thin film from this table has sufficient adhesion, that toward which especially carbon concentration inclines has checked that adhesion was more high.

[0068] In addition, in each above-mentioned example, the negative bias voltage impressed to a base at the time of membrane formation can acquire the same effectiveness also with direct current voltage.

[0069]

[Effect of the Invention] In order that formation of association between the carbon atoms in the important film may

not be checked in a degree of hardness and abrasion resistance in order not to combine a rare-gas atom with the carbon atom in the film by making a rare-gas atom mix into a carbon system coat if it depends on this invention so that clearly from the above explanation, and the rare-gas atom in the film may check migration of the carbon atom in the film, the effectiveness that a degree of hardness and abrasion resistance rise is done so.

[0070] And since a rare-gas atom has low reactivity, a carbon system thin film is mechanical and electric. Since it does not combine with atoms, such as Si, N, Ta, germanium, Cr and F which are added in the film in order to control a chemical and optical property, B, O, and Ti, W, Mo, Ru, The effectiveness of the rare-gas atom content in this invention is acquired similarly, without checking the effectiveness (a degree of hardness, wear-resistant improvement) invited by addition of this atom also to the carbon system coat which added this atom.

[0071] Moreover, sufficient adhesion over the base of a carbon system coat is acquired by forming an interlayer between a base and a carbon system coat.

[0072] Furthermore, moreover, the increment in the internal stress of the carbon system coat can be controlled low, the rare-gas atom concentration contained in a carbon system coat increasing, and raising the degree of hardness of a carbon system coat by maintaining the temperature of the base at the time of membrane formation at 100 degrees C or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline block diagram of the equipment for forming the carbon system coat concerning this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the relation between Ar flow rate in the case of forming the carbon system coat concerning this invention, and Ar concentration in a carbon system coat.

[Drawing 3] It is drawing showing the relation of the Ar concentration in a coat in the case of forming the carbon system coat concerning this invention, a degree of hardness, and stress.

[Drawing 4] It is drawing showing the relation between Ar concentration in the carbon system coat concerning this invention, and the wear depth by sliding trial (it slides on a film front face with the alumina balls to which the 500g load was applied).

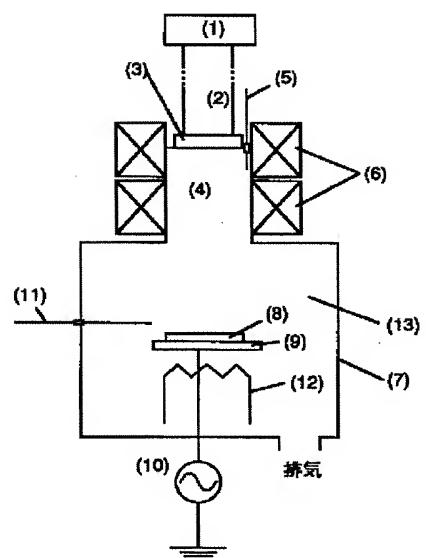
[Drawing 5] It is drawing showing the relation between Kr concentration in the carbon system coat concerning this invention, and the wear depth by sliding trial (it slides on a film front face with the alumina balls to which the 1000g load was applied).

[Description of Notations]

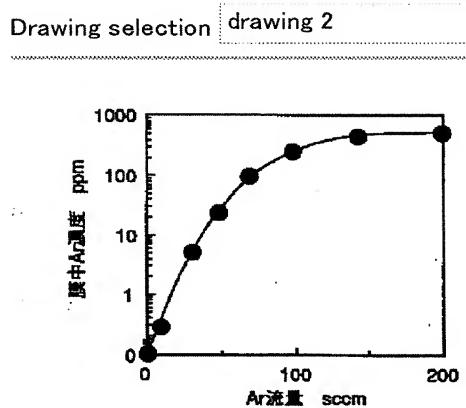
- 1 Microwave Generator
- 2 Waveguide
- 3 Microwave Installation Aperture
- 4 Plasma Generating Room
- 5 Gas Installation Tubing
- 6 Plasma Field Generator
- 7 Vacuum Chamber
- 8 Base
- 9 Base Holder
- 10 RF Generator
- 11 Gas Installation Tubing
- 12 Base Temperature Control Means
- 13 Reaction Chamber

[Translation done.]

Drawing selection drawing 1



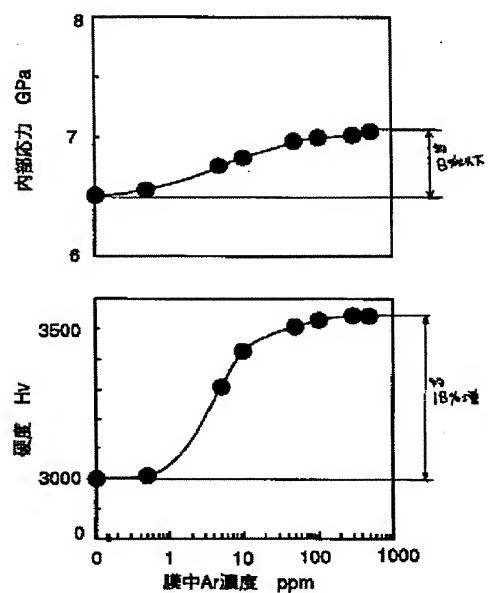
[Translation done.]



[Translation done.]

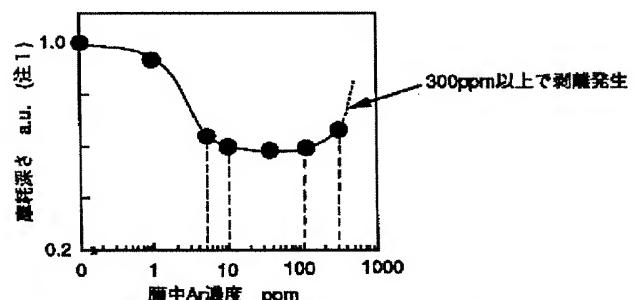
Drawing selection

drawing 3



[Translation done.]

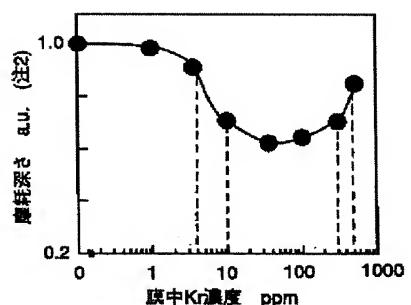
Drawing selection drawing 4



(注1) 膜中Ar濃度が0ppmの時の摩耗深さを1.0として正規化

[Translation done.]

Drawing selection drawing 5



(注2) 膜中Kr濃度が0ppmの時の摩耗深さを1.0として正規化

[Translation done.]